

BUNDESPERUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 08 FEB 2003
WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 00 422.6

Anmeldetag: 8. Januar 2002

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, Kehl/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Dialkylansa-Metallocenen

IPC: C 07 F 17/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. März 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jerofsky

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zur Herstellung von Dialkylansa-Metallocenen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkylansa-Metallocenen der Formel (I) sowie die Verwendung einer Übergangsmeataldialkylverbindung der Formel (III) zur racemoselektiven Herstellung dieser Metallocene.

Für die Herstellung von isotaktischem Polypropylen (i-PP) werden in der Regel ansa-Metallocene
10 in ihrer racemischen Form eingesetzt. Als besonders leistungsfähig und damit technisch relevant haben sich substituierte siliziumverbrückte ansa-Bis-indenyl-zirkonocendichloride herausgestellt, wie sie in EP-B 0 485 821, EP-A 0 549900 oder EP-A 0 576 970 beschrieben werden.

Das zur Polymerisation von Olefinen eingesetzte Katalysatorsystem enthält üblicherweise mindestens ein Metallocen und mindestens einen Cokatalysator, wie beispielsweise ein Methylalumoxan oder ein Boratsalz. Bei Verwendung eines Boratsalzes als Cokatalysator, wie beispielsweise $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ oder $[HN(n-Bu)_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$, werden bevorzugt die Metallocene als Dialkyl-Metallocene eingesetzt. Die Dialkyl-Metallocene zeichnen sich dadurch aus, dass am Übergangsmetall zwei Alkylreste gebunden sind.

20 Verfahren zur Synthese von Dialkyl-Metallocenen sind bekannt. In dem US-Patent 5,936,108 werden Metallocendichloride wie beispielsweise Zirkonocendichloride mit Lithiumalkyl-Verbindungen wie beispielsweise Methylolithium umgesetzt, wobei die Chloridliganden am Übergangsmetall durch Alkylreste ausgetauscht werden. In EP-A 0 682 036 werden Mono- und Dimethylmetallocene durch Umsetzung der entsprechenden Metallocendichloride mit Trimethylaluminium in Gegenwart von Kaliumfluorid synthetisiert.

In beiden Verfahren geht man von dem bereits synthetisierten Metallocendichlorid als Ausgangsverbindung aus, so dass zur Synthese von racemischen Dimethylmetallocenen die entsprechenden racemischen Metallocendichloride als Ausgangsverbindung dienen. Bei der Synthese der entsprechenden ansa-Metallocendichloride fallen diese jedoch üblicherweise als rac/meso Gemisch an, so dass eine Abtrennung der meso-Verbindung notwendig ist.

35 Im Journal of Organometallic Chemistry 535 (1997) 29-32 wird ein Verfahren zur Synthese von unterschiedlich verbrückten Dimethyl-bisindenylzirkocenen beschrieben, die an den 2-Positionen der beiden Indenylreste jeweils Wasserstoff tragen. Bei dem Verfahren wird der zweifach deprotonierte verbrückte Bisindenylligand mit Dimethylzirkoniumdichlorid, das bei Temperaturen von unter -40°C gehandhabt werden muß, umgesetzt. Im Falle der Synthese von Dimethylsilyl-bisindenyl-zirkoniumdimethyl, das in den 2-Positionen an den beiden Indenylresten Wasserstof-

fatome trägt, wurde ein meso-angereichertes Produktgemisch erhalten, so dass zur Gewinnung des rac-Isomers das meso-Produkt, das hier Hauptprodukt ist, abgetrennt werden müsste.

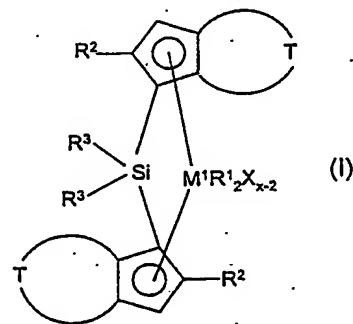
Die bekannten Verfahren zur Herstellung von racemischen siliziumverbrückten Dialkylansa-

5 Metallocenen lassen aus den oben genannten Gründen im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit und eine einfache technische Realisierbarkeit zu wünschen übrig.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahrens zur Herstellung von überwiegend racemischen siliziumverbrückten Dialkyl-ansa-Metallocenen zu finden, das sowohl 10 aus wirtschaftlicher Sicht als auch im Hinblick auf die produktionstechnischen Realisierungsmöglichkeiten Vorteile bietet.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkyl-ansa-Metallocenen der Formel (I)

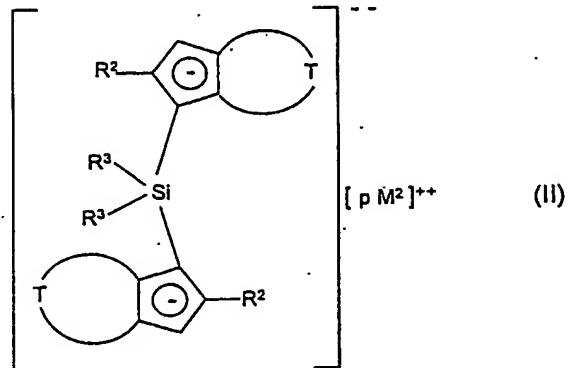
15



25

gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Ligandausgangsverbindung der Formel (II)

30



35

40

mit einer Übergangsmetall-dialkylverbindung der Formel (III)



5 umgesetzt wird,

worin

10 M^1 ein Element der 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist,

R^1 gleiche C_1 - C_{20} -Alkyl- oder C_7 - C_{40} -Arylalky-Reste sind,

X gleiche oder verschiedene Halogene sind,

15 R^2 gleiche oder verschiedene C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Reste sind,

R^3 gleiche oder verschiedene C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Reste sind,

20 T eine zweibindige C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe darstellt, die zusammen mit dem Cyclopentadienylring ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12 Atomen aufweist, wobei T innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, N, P, O oder S enthalten kann,

25 M^2 Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI, Mg oder Ca ist,

D ein neutraler lewisbasischer Ligand ist,

30 x gleich der Oxidationszahl von M^1 minus 2 ist,

y eine Zahl zwischen 0 und 2 ist

und

35 p gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente ist.

Weiterhin wurde die Verwendung der Übergangsmetallalkylverbindung der Formel (III) zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkylansa-Metallocenen der Formel (I) gefunden.

5

M¹ ist ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden, beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, bevorzugt Titan, Zirkonium oder Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium oder Hafnium, und außerordentlich bevorzugt Zirkonium.

10

Die Reste R¹ sind gleich und sind C₁-C₂₀-, vorzugsweise C₁-C₅-Alkyl oder C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₅-Arylalkyl, wobei der Arylteil 6 bis 10, vorzugsweise 6 C-Atome enthält und der Alkylteil vorzugsweise 1 C-Atom enthält, wobei der Arylteil mit weiteren C₁-C₄ Alkylresten substituiert sein kann. Besonders bevorzugt sind die Reste R¹ gleich Methyl und Benzyl, insbesondere gleich

15 Methyl.

Die Reste X sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Chlor.

20

Die Reste R² sind gleich oder verschieden und bedeuten einen C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltiger Rest, der bevorzugt über ein C-Atom am Cyclopentadienylligand angebunden ist und der in α-Position verzweigt oder unverzweigt sein kann. Bevorzugt steht R² für einen linearen oder verzweigten C₁-C₂₀-, vorzugsweise C₁-C₈-, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylrest oder einen Arylalkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest. Beispiele für außerordentlich bevorzugte Reste R² sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Benzyl oder 2-Phenylethyl.

25

Soweit nicht weiter eingeschränkt bedeutet Alkyl einen linearen, verzweigten oder auch cyclischen Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl oder n-Octyl.

30

Die Reste R³ sind gleich oder verschieden und sind ein C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltiger Rest, beispielsweise ein C₁-C₂₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylrest, ein C₂-C₂₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylrest, ein C₆-C₂₂-, vorzugsweise C₆-C₁₀-Arylrest, ein Alkylaryl- oder Arylalkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können. Beispiele für besonders bevorzugte Reste R³ sind C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, oder Phenyl.

T stellt eine zweibindige C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe darstellt, die zusammen mit dem Cyclopentadienyrring ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12, bevorzugt 5 bis 7, besonders bevorzugt 5 oder 6 Atomen aufweist, wobei T innerhalb des mit dem Cyclopentadienyrring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, 5 N, P, O oder S, bevorzugt N oder S enthalten kann.

Bevorzugt ist M² gleich Li, MgCl, MgBr oder Mg, insbesondere gleich Li.

Der neutrale lewisbasierte Ligand D kann beispielsweise ein linearer, cyclischer oder verzweigter 10 Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphor-, bevorzugt Sauerstoff-haltiger Kohlenwasserstoff sein. Bevorzugt sind Ether und Polyether wie beispielsweise Diethylether, Dibutylether, tert.-Butyl-methylether, Anisol, Triglyme, Tetrahydrofuran und Dioxan. Besonders bevorzugt sind 1,2-Dimethoxyethan und Tetrahydrofuran.

15 Besonders bevorzugt ist ein Verfahren zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkylansa-Metallocenen der Formel (I),

worin

20 T eine unsubstituierte oder eine mit 1 bis 4 Resten R⁴ substituierte 1,3-Butadien-1,4-diygruppe ist, wobei die beiden 1,3-Butadien-1,4-diygruppen auch unterschiedliche Bedeutung haben können,

R⁴ gleiche oder verschiedene C₁-C₂₀ kohlenstoffhaltige Reste sind,

25 M¹ gleich Titan, Zirkonium oder Hafnium ist,

R¹ gleiche C₁-C₅-Alkyl- oder C₇-C₂₀-Arylalkyl-Reste sind,

30 X Halogen bedeutet und

R², R³, M², D, p, x und y wie oben beschrieben, definiert sind.

Vorzugsweise ist M¹ gleich Zirkonium und R¹ gleich Methyl.

35 Die 1,3-Butadien-1,4-diygruppen T sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich.

Die Reste R⁴ an den substituierten 1,3-Butadien-1,4-diygruppen T sind gleich oder verschieden, insbesondere gleich, und bedeuten einen C₁-C₂₀ kohlenstoffhaltige Rest, wie einen C₁-C₄-

Alkylrest oder einen substituierten oder unsubstituierten C₆-C₄₀ Arylrest. Besonders bevorzugt sind die Reste R⁴ substituierte oder unsubstituierte C₆-C₄₀ Arylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können. Beispiele für bevorzugte Reste R⁴ sind Phenyl, 2-Tolyl, 5 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthrenyl, p-Isopropylphenyl, p-tert-Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl und p-Trimethylsilylphenyl.

10 Die Zahl der Reste R⁴ an den substituierten 1,3-Butadien-1,4-diylgruppen T beträgt bevorzugt 1 oder 2, insbesondere 1.

15 Die 1,3-Butadien-1,4-diylgruppe T bildet zusammen mit dem Cyclopentadienyrest ein Indenylsystem, welches insbesondere in 2, 4-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 2,4,7-Stellung substituiert ist, wobei auch zwei Substituenten am Sechsring des Indenylsystems zusammen einen Bestandteil eines weiteren Ringsystems, wie eine weitere 1,3-Butadien-1,4-diyl-Gruppe, bilden können. Insbesondere bevorzugt sind die Indenylsysteme in 2,4-Position substituiert.

20 Außerordentlich bevorzugt ist das in dem erfindungsgemäßen Beispiel aufgeführte Substitutionsmuster.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die salzartigen Ligandausgangsverbindungen der Formeln (II) entweder in isolierter Form oder in situ unmittelbar vor der Umsetzung mit der Übergangsmetall-dialkylverbindung der Formel (III) hergestellt.

25 Zur Synthese der salzartigen Ligandausgangsverbindungen der Formel (II) wird die entsprechende neutrale siliziumverbrückte Biscyclopentadienylverbindung mit einer starken Basen zweifach deprotoniert. Als starke Basen können beispielsweise Lithium- oder Magnesium-organische Verbindungen wie Methylolithium, n-Butyllithium, sec.-Butyllithium n-Butyl-n-octyl-magnesium oder 30 Dibutylmagnesium werden.

Die zu deprotonierende neutrale siliziumverbrückte Biscyclopentadienylverbindung kann wiederum in isolierter Form oder auch ohne Isolierung, direkt hervorgegangen aus der Verbrückungsreaktion zweier Cyclopentadienylanionen mit einem entsprechenden Siliziumreagenz, beispielsweise einem Diorganodichlorsilan wie Dimethyldichlorsilan, eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der neutralen siliziumverbrückten Biscyclopentadienylverbindungen besteht in einem schrittweisen Aufbau. Dabei wird beispielsweise zunächst ein Cyclopentadienylanion mit einem entsprechenden Siliziumreagenz, wie beispielsweise einem Diorganodichlorsilan wie Dimethyldichlorsilan, zu einer Monochlor-monocyclopentadien-diorganosilanverbindung umgesetzt

und anschließend wird in dieser das Chlor durch einen weiteren Cyclopentadienylrest, der vom ersten verschieden sein kann, substituiert um die gewünschte neutrale siliziumverbrückte Biscyclopentadienylverbindung zu erhalten.

5 Die Synthese der Cyclopentadienylanionen kann prinzipiell unter den gleichen Bedingungen wie die Deprotonierung der neutralen siliziumverbrückten Biscyclopentadienylverbindung durchgeführt werden.

10 Die zweifache Deprotonierung der neutralen siliziumverbrückten Biscyclopentadienylverbindung zu der Ligandausgangsverbindung der Formel (II) wird für gewöhnlich im Temperaturbereich von –78°C bis 110°C, bevorzugt zwischen 0°C und 80°C und sonders bevorzugt zwischen 20°C und 60°C durchgeführt.

15 Geeignete inerte Lösungsmittel, in denen die Deprotonierung der Cyclopentadienylderivate mit starken Basen durchgeführt werden kann, sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol, Cumol, Dekalin, Tetralin, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan oder Ether wie Diethylether, Di-n-Butylether, tert.-Butyl-methylether (MTBE), Tetrahydrofuran (THF), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Anisol, Triglyme, Dioxan sowie beliebige Gemische aus jenen Stoffen. Bevorzugt werden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische in denen ebenfalls direkt das anschließende erfahrungsgemäß Verfahren zur Herstellung der Metallocenkomplexe der Formel (I) durchgeführt werden kann.

25 Das erfahrungsgemäß Verfahren zeichnet sich weiterhin dadurch aus, dass die Übergangsmetalldialkylverbindung der Formel (III) bei einer Temperatur oberhalb von –30°C, insbesondere oberhalb von 0°C durch Zusammengabe einer Verbindung M^1X_{x+2} mit 2 bis 2,5 Äquivalenten einer Verbindung R^1M^3 in Gegenwart einer Ligandverbindung D erzeugt wird, wobei

30 $M^3 = Li^+, Na^+, K^+, MgCl^+, MgBr^+, MgI^+, \frac{1}{2} [Mg^{++}]$ oder $\frac{1}{2} [Zn^{++}]$ ist, und die übrigen Variablen wie oben beschrieben definiert sind.

Ebenfalls zeichnet sich das erfahrungsgemäß Verfahren dadurch aus, dass die Ligandausgangsverbindung der Formel (II) bei einer Temperatur oberhalb von –30°C, bevorzugt oberhalb von 0°C mit der Übergangsmetalldialkylverbindung der Formel (III) zusammen gegeben wird.

35 Nach erfolgter Zusammengabe der Reaktionskomponenten wird das Reaktionsgemisch für einen Zeitraum von mindestens 10 Minuten, bevorzugt zwischen 1 und 8 Stunden bei einer Temperatur von 30°C bis 150°C, insbesondere bei einer Temperatur zwischen 50°C und 80°C gehalten.

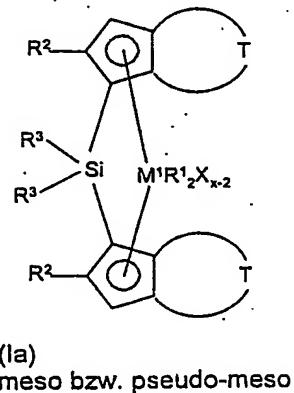
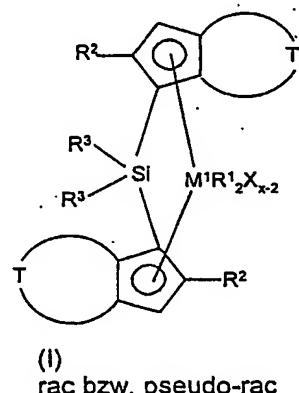
Außerdem zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, dass die Reaktion bevorzugt in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch durchgeführt wird, das mindestens 10 Volumen-%, bevorzugt mindestens 50 Volumen-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Volumen-%, außerordentlich bevorzugt mindestens 90 Volumen-% eines Ethers, insbesondere eines cyclischen Ethers enthält. Als außerordentlich geeignet ist beispielsweise Tetrahydrofuran zu nennen. Weiter inerte Lösungsmittel, in der Reaktionslösung vorhandene sein können, sind die oben genannten aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Ether, in denen bereits die Deprotonierung des Liganden durchgeführt werden konnte.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können neben den erwünschten rac-Verbindungen der Formel (I) auch die entsprechenden meso-Verbindungen entstehen. In den Fällen, in denen die beiden Cyclopentadienylreste an der Siliziumbrücke nicht identisch sind, existiert keine meso-Form mit C_s -Symmetrie oder rac-Form mit C_2 -Symmetrie, sondern es gibt nur noch diastereomere Verbindungen mit C_1 -Symmetrie. In den Fällen, in denen zwar die beiden Cyclopentadienylreste nicht aber die beiden Reste R^3 an der Siliziumbrücke identisch sind, existiert ein racemisches Diastereomer mit C_1 -Symmetrie und zwei verschiedene meso-Diastereomere mit C_s -Symmetrie. Diese verschiedenen diastereomeren Metallocenverbindungen, die sich auf Grund der räumlichen Anordnung der unterschiedlichen Substituenten voneinander unterscheiden, verhalten sich als Katalysatorkomponente in der Polymerisation von Propylen allein auf Grund der räumlichen Anordnung der beiden Cyclopentadienylliganden zueinander wie die C_2 -symmetrischen Rac-Isomere (isotaktisches Polypropylen) bzw. wie das C_s -symmetrische- Meso-Isomer (ataktisches Polypropylen) und können somit jeweils einer pseudo-rac Form oder einer pseudo-meso Form zugeordnet werden.

25

30

35



40

Im Folgenden werden rac- und pseudo-rac-Form bzw. meso- und pseudo-meso-Form nur noch als rac- und meso-Form unterschieden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich weiterhin dadurch aus, dass die Racemoselektivität = (rac-Anteil – meso-Anteil) / (rac-Anteil + meso-Anteil) größer als Null, bevorzugt größer als 0,5 ist.

5 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Übergangsmetalldialkylverbindung der Formel (III) zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkylansa-Metallocenen der Formel (I) wie oben beschrieben.

Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für Metallocene der Formel (I) sind:

10 Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdimethyl,
Dimethylsilandiyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdimethyl,
15 Dimethylsilandiyl-bis-(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdimethyl,
Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl,
Dimethylsilandiyl-(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl,
20 Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl,
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl)(2,7-dimethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl,
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl)(2-ethyl-7-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl.
25

Die Salze der Formeln M^2X oder M^2X_2 , wie zum Beispiel Lithiumchlorid oder Magnesiumchlorid, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von racemischen siliziumverbrückten Dialkylansa-Metallocenen der Formel (I) als Koppelprodukt anfallen, können durch bekannte
30 Methoden vom Metallocen abgetrennt werden. Beispielsweise kann ein Salz wie Lithiumchlorid mit einem geeigneten Lösungsmittel ausgefällt werden, in dem jedoch das Metallocen löslich ist, so dass das feste Lithiumchlorid durch einen Filtrationsschritt vom gelösten Metallocen abgetrennt wird. Mit einem solchen geeigneten Lösungsmittel kann das Metallocen auch durch Extraktion vom Salz abgetrennt werden. Bei anfallenden Filtrationsschritten können auch Filtrationshilfsmittel wie Kieselgur verwendet werden. Beispielsweise eignen sich für einen solchen Filtrations- bzw. Extraktionsschritt organische Lösungsmittel, insbesondere organische aprotische, sauerstofffreie Lösungsmittel wie Toluol, Ethylbenzol, Xyrole oder Methylenchlorid. Gegebenenfalls werden vor der oben beschriebenen Salzabtrennung die Lösungsmittelbestandteile, in denen
35

10

das Salz zumindestens teilweise löslich ist, weitestgehend entfernt. Beispielsweise ist Lithium-chlorid in Tetrahydrofuran merklich löslich.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellten racemischen siliziumverbrückten Dialkylansa-Metallocene der Formel (I) finden zusammen mit geeigneten Cokatalysatoren und gegebenenfalls geeigneten Trägermaterialien Verwendung als Katalysatorbestandteil in Katalysatorsystemen zur Homo- oder Copolymerisation von α -Olefinen.

10

15

20

25

30

35

40

Beispiele:

Allgemeines

Alle Experimente mit metallorganischen Verbindungen wurden in ausgeheizten Glasgefäßen und

5 einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

1 Synthese von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$

1a Synthese von Dimethylzirkoniumdichlorid (1)

10 356 ml THF wurden bei 0°C vorgelegt und 4,97 g Zirkoniumtetrachlorid (21,3 mmol) hinzugegeben. Bei 0° wurden 47 ml Methylolithium-Lsg. 1M in Cumol/THF (47 mmol = 2.2 eq) innerhalb von 8 Minuten zugetropft. Anschließend wurde die gelbe Lösung 30 Minuten bei 0°C nachgerührt.

1b Synthese von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$ (2)

15 10 g Dimethyl-bis-(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-silan (21,3 mmol) wurden in 236 ml THF gelöst, auf 0°C abgekühlt und 18,8 ml Butyllithium-Lsg. (2,5 molar in Toluol entspricht 47 mmol = 2.2 eq) wurden in 4 Minuten zugetropft. Das Kältebad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch wurde 25 Minuten nachgerührt ($T = 15^\circ\text{C}$). Das rot-braune Reaktionsgemisch wurde bei 0°C zu der in Versuch 1a hergestellten Lösung von Dimethylzirkoniumdichlorid innerhalb von 15 Minuten zugegeben und anschließend auf 65°C geheizt.

Nach 4,5 Stunden bei 65°C wurden von der braunen Suspension ca. 90% des Lösungsmittels (596 ml) abdestilliert. Das Protonen-NMR eine Probe des Rohproduktes zeigte ein Rac/Meso-Verhältnis von 3 : 1. Anschließend wurden 375 ml Toluol zur Rohproduktssuspension zugegeben und die Suspension wurde 30 Minuten bei 60°C gerührt, über eine G3-Schutzgasfritte abfiltriert und der Rückstand einmal mit 50 ml warmem Toluol (60°C) gewaschen.

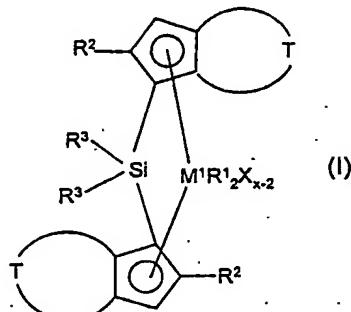
25 Das Filtrat wurde auf ca. $\frac{1}{4}$ des Volumens (125 ml) eingeengt und der anfallende Feststoff über eine G3-Schutzgasfritte abfiltriert. Der gelb-grüne Rückstand wurde noch zweimal mit 3 ml Toluol gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet.

Auswaage: 3,86 g (2) als gelber Feststoff; laut Protonen-NMR reines Rac-Isomer (entspricht 31% der theoretischen Ausbeute)

Patentansprüche

1. Verfahren zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkylansa-Metallocenen der Formel (I)

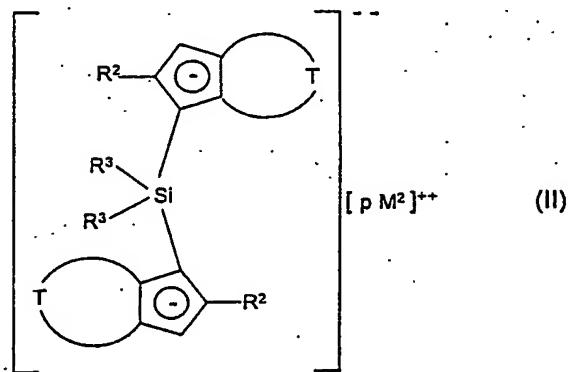
5



10

dadurch gekennzeichnet, dass eine Ligandausgangsverbindung der Formel (II)

15



20

25

mit einer Übergangsmetall-dialkylverbindung der Formel (III)

30



umgesetzt wird,

worin

35 M^1 ein Element der 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist,

R^1 gleiche C_1-C_{20} -Alkyl- oder C_7-C_{40} -Arylalkyl-Reste sind,

X gleiche oder verschiedene Halogene sind,

40

R² gleiche oder verschiedene C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Reste sind,

R³ gleiche oder verschiedene C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Reste sind,

5 T eine zweibindige C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe darstellt, die zusammen mit dem Cyclopentadienyrring ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12 Atomen aufweist, wobei T innerhalb des mit dem Cyclopentadienyrring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, N, P; O oder S enthalten kann,

10 M² Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI, Mg oder Ca ist,

D ein neutraler lewisbasischer Ligand ist,

.15 x gleich der Oxidationszahl von M¹ minus 2 ist,

y eine Zahl zwischen 0 und 2 ist

und

20 p gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente ist.

25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

T eine unsubstituierte oder eine mit 1 bis 4 Resten R⁴ substituierte 1,3-Butadien-1,4-diylygruppe ist, wobei die beiden 1,3-Butadien-1,4-diylygruppen auch unterschiedliche Bedeutung haben können,

30 R⁴ gleiche oder verschiedene C₁-C₂₀ kohlenstoffhaltige Reste sind,

M¹ gleich Titan, Zirkonium oder Hafnium ist,

35 R¹ gleiche C₁-C₅-Alkyl- oder C₇-C₂₀-Arylalkyl-Reste sind,

X Halogen bedeutet und

R², R³, M², D, p, x und y wie in Anspruch 1 definiert sind.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetalldialkylverbindung der Formel (III) bei einer Temperatur oberhalb von -30°C durch Zusammengabe einer Verbindung M^1X_{x+2} mit 2 bis 2,5 Äquivalenten einer Verbindung R^1M^3 in Gegenwart einer Ligandverbindung D erzeugt wird, wobei

5

M^3 $Li^+, Na^+, K^+, MgCl^+, MgBr^+, MgI^+, \frac{1}{2}[Mg^{++}]$ oder $\frac{1}{2}[Zn^{++}]$ ist, und

die übrigen Variablen wie in Anspruch 1 oder 2 definiert sind.

10 4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ligandausgangsverbindung der Formel (II) oder (V) bei einer Temperatur oberhalb von -30°C mit der Übergangsmetalldialkylverbindung der Formel (III) zusammen gegeben wird.

15 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Zusammengabe der Reaktionskomponenten das Reaktionsgemisch für einen Zeitraum von mindestens 10 min bei einer Temperatur von 30°C bis 150°C gehalten wird.

20 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch durchgeführt wird, dass mindestens 10 Volumen-% eines Ethers enthält.

25 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Racemoselektivität = (rac-Anteil - meso-Anteil) / (rac-Anteil + meso-Anteil) größer als Null ist.

8. Verwendung der Übergangsmetalldialkylverbindung der Formel (III) zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkylansa-Metallocenen der Formel (I).

30

35

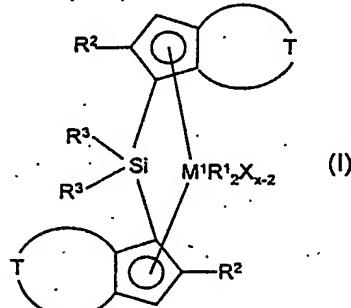
40

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur racemoselektiven Herstellung von siliziumverbrückten Dialkylansa-Metallocenen der Formel (I)

5

10

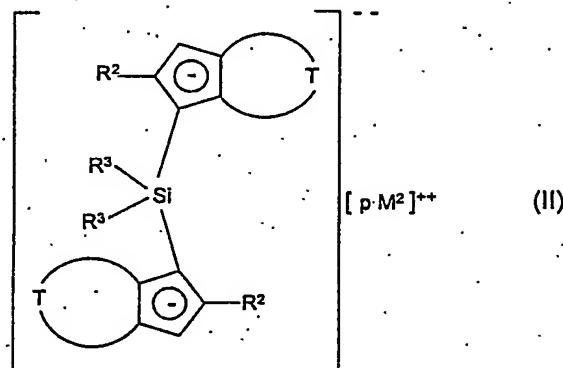


15

wobei eine Ligandausgangsverbindung der Formel (II)

20

25



mit einer Übergangsmetall-dialkylverbindung der Formel (III)

30



umgesetzt wird,

worin

35 M^1 ein Element der 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist,

R^1 gleiche C_1-C_{20} -Alkyl- oder C_7-C_{40} -Arylalkyl-Reste sind,

X gleiche oder verschiedene Halogene sind,

40

10 R² gleiche oder verschiedene C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Reste sind,

15 R³ gleiche oder verschiedene C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Reste sind,

20 T eine zweibindige C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe darstellt, die zusammen mit dem Cyclopentadienyrring ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12 Atomen aufweist, wobei T innerhalb des mit dem Cyclopentadienyrring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, N, P, O oder S enthalten kann,

25 M² Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI, Mg oder Ca ist,

30 D ein neutraler lewisbasischer Ligand ist,

35 x gleich der Oxidationszahl von M¹ minus 2 ist,

y eine Zahl zwischen 0 und 2 ist

und

p gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente ist.